

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-122836

(43)Date of publication of application : 08.05.2001

(51)Int.Cl.

C07C215/76
B01J 31/02
C07C209/68
C07C211/52
C07C213/00
C07C217/84
C07C323/36
C07D209/08
// C07B 61/00

(21)Application number : 11-338707

(71)Applicant : NIPPON NOHYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 29.11.1999

(72)Inventor : ONISHI MASANOBU
YOSHIURA AKIHIKO
KONO EIJI
TSUBATA KENJI

(30)Priority

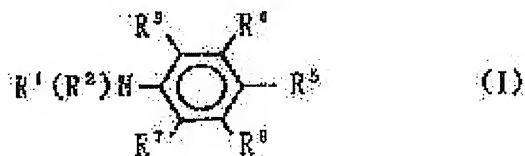
Priority number : 10340354	Priority date : 30.11.1998	Priority country : JP
10361844	04.12.1998	JP
11229304	13.08.1999	JP

(54) ANILINE DERIVATIVE AND METHOD FOR PRODUCING THE ANILINE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a perfluoroalkylaniline in high yield with high regioselectivity from several kinds of anilines.

SOLUTION: This aniline derivative is represented by general formula (I) concretely e.g. an aniline derivatives such as 4-heptafluoroisopropylaniline and to provide a method for producing the derivative.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-122836
(P2001-122836A)

(43) 公開日 平成13年5月8日 (2001.5.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 7 C 215/76		C 0 7 C 215/76	4 C 2 0 4
B 0 1 J 31/02	1 0 3	B 0 1 J 31/02	1 0 3 X 4 H 0 0 6
C 0 7 C 209/68		C 0 7 C 209/68	4 H 0 3 9
211/52		211/52	
213/00		213/00	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

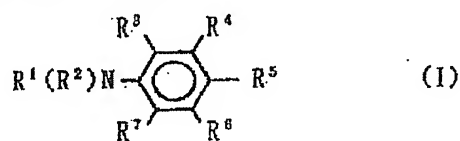
(21) 出願番号	特願平11-338707	(71) 出願人	000232623 日本農薬株式会社 東京都中央区日本橋1丁目2番5号
(22) 出願日	平成11年11月29日 (1999. 11. 29)	(72) 発明者	大西 正展 大阪府富田林市津々山台1-1-6-311
(31) 優先権主張番号	特願平10-340354	(72) 発明者	好浦 昭彦 大阪府富田林市大字加太638-1-102
(32) 優先日	平成10年11月30日 (1998. 11. 30)	(72) 発明者	河野 栄司 愛知県尾西市玉野字杵ノ戸48番地の1
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(72) 発明者	津幡 健治 大阪府河内長野市大矢船北町8-9
(31) 優先権主張番号	特願平10-361844	(74) 代理人	100068618 弁理士 萼 経夫 (外2名)
(32) 優先日	平成10年12月4日 (1998. 12. 4)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平11-229304		
(32) 優先日	平成11年8月13日 (1999. 8. 13)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アニリン誘導体及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【解決手段】 一般式 (I)

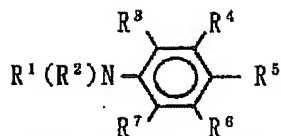


具体的には、例えば4-ヘプタフルオロイソプロピルアニリンで示されるアニリン誘導体、及びその製法。

【効果】 種々のアニリン類を基質として高い位置選択性と収率でパーフルオロアルキルアニリン誘導体を得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(I)：



〔式中、R¹ 及び R² は同一又は異なっても良く、水素原子、(C₁₋₁₂) アルキル基、(C₃₋₈) シクロアルキル基、ヒドロキシ (C₁₋₁₂) アルキル基、ヒドロキシカルボニル (C₁₋₁₂) アルキル基、(C₁₋₆) アルコキシカルボニル (C₁₋₆) アルキル基、-COR⁸ (式中、R⁸ は水素原子、(C₁₋₁₂) アルキル基、ハロ (C₁₋₁₂) アルキル基、(C₃₋₈) シクロアルキル基、フェニル基又は同一若しくは異なっても良く、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、(C₁₋₆) アルキル基、ハロ (C₁₋₆) アルキル基、(C₁₋₆) アルコキシ基、ハロ (C₁₋₆) アルコキシ基、カルボキシ基又は (C₁₋₆) アルコキシカルボニル基から選択される1から5個の基により置換されたフェニル基を示す。)又はCOOR⁹ (式中、R⁹ は (C₁₋₆) アルキル基、ハロ (C₁₋₆) アルキル基、フェニル基、同一又は異なっても良く、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、(C₁₋₆) アルキル基、ハロ (C₁₋₆) アルキル基、(C₁₋₆) アルコキシ基、ハロ (C₁₋₆) アルコキシ基、カルボキシ基又は (C₁₋₆) アルコキシカルボニル基から選択される1から5個の基により置換されたフェニル基、ベンジル基又は同一若しくは異なっても良く、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、(C₁₋₆) アルキル基、ハロ (C₁₋₆) アルキル基、(C₁₋₆) アルコキシ基、ハロ (C₁₋₆) アルコキシ基、カルボキシ基又は (C₁₋₆) アルコキシカルボニル基から選択される1から5個の基により置換されたベンジル基を示す。)を示す。R³、R⁴、R⁵、R⁶ 及び R⁷ は、同一又は異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、(C₁₋₁₂) アルキル基、ハロ (C₁₋₁₂) アルキル基、(C₁₋₁₂) アルコキシ基、ハロ (C₁₋₁₂) アルコキシ基、(C₁₋₁₂) アルキルチオ基、ハロ (C₁₋₁₂) アルキルチオ基、(C₁₋₆) アルキルチオ (C₁₋₆) アルキル基、ヒドロキシ (C₁₋₆) アルキル基、アミノ

(C₁₋₆) アルキル基、同一又は異なっても良く1又は2個の (C₁₋₆) アルキル基で置換されたアミノ (C₁₋₆) アルキル基、フェニル基、同一又は異なっても良く、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、(C₁₋₆) アルキル基、ハロ (C₁₋₆) アルキル基、(C₁₋₆) アルコキシ基又はハロ (C₁₋₆) アルコキシ基から選択される1から5個の基により置換されたフェニル基、フェノキシ基、同一又は異なっても良く、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、(C₁₋₆) アルキル基、ハロ (C₁₋₆) アルキル基、(C₁₋₆) アルコキシ基又はハロ

【化1】

(I)

(C₁₋₆) アルコキシ基から選択される1から5個の基により置換されたフェノキシ基、ベンジル基、同一又は異なっても良く、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、(C₁₋₆) アルキル基、ハロ (C₁₋₆) アルキル基、(C₁₋₆) アルコキシ基又はハロ (C₁₋₆) アルコキシ基から選択される1から5個の基により環上において置換されたベンジル基、-N(R¹⁰)R¹¹ (式中、R¹⁰ 及び R¹¹ は、同一又は異なっても良く、水素原子、(C₁₋₁₂) アルキル基、(C₃₋₈) シクロアルキル基、フェニル基、同一又は異なっても良く、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、(C₁₋₆) アルキル基、ハロ (C₁₋₆) アルキル基、(C₁₋₆) アルコキシ基、ハロ (C₁₋₆) アルコキシ基、カルボキシ基又は (C₁₋₆) アルコキシカルボニル基から選択される1から5個の基により置換されたフェニル基、ベンジル基、同一又は異なっても良く、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、(C₁₋₆) アルキル基、ハロ (C₁₋₆) アルキル基、(C₁₋₆) アルコキシ基、ハロ (C₁₋₆) アルコキシ基、カルボキシ基又は (C₁₋₆) アルコキシカルボニル基から選択される1から5個の基により環上において置換されたベンジル基、-COR⁸ (式中、R⁸ は前記に同じ意味を示す。)又はCOOR⁹ (式中、R⁹ は前記に同じ意味を示す。)を示す。又、R¹⁰とR¹¹は一緒になって(C₃₋₆) アルキレン基を示すこともできる。)又は(C₂₋₂₇) パーフフルオロアルキル基を示す。又、R¹ 若しくはR² とR³ 若しくはR⁷ は一緒になって(C₂₋₄) のアルキレン基を示すこともでき、R³、R⁴、R⁵、R⁶ 及びR⁷ は隣合った2個の置換基が一緒になって(C₃₋₅) のアルキレン基又は(C₁₋₂) のアルキレンジオキシ基を示すこともでき、R³、R⁴、R⁵、R⁶ 及びR⁷ のうち、いずれか1つは必ず(C₂₋₂₇) パーフフルオロアルキル基を示す。但し、

(1) R¹、R²、R⁴ 及びR⁷ が水素原子を示し、R³ がフッ素原子を示し、R⁶ が水素原子、フッ素原子又は塩素原子を示す場合又はR¹、R²、R³ 及びR⁶ が水素原子を示し、R⁷ がフッ素原子を示し、R⁴ が水素原子、フッ素原子又は塩素原子を示す場合、R⁵ はペンタフルオロエチル基又はヘプタフルオロ-n-プロピル基を示す場合を除く。

(2) R¹ 及びR² が水素原子を示し、R³ がメチル基を示し、R⁴、R⁶ 及びR⁷ が同時に水素原子を示す場合又はR¹ 及びR² が水素原子を示し、R⁷ がメチル基を示し、R³、R⁴ 及びR⁶ が同時に水素原子を示す場

合、R⁵ がペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ノナフルオロ n -ブチル基又はノナフルオロ sec -ブチル基を示す場合を除く。

(3) R¹ 及びR² が水素原子を示し、R³ がメチル基を示し、R⁵、R⁶ 及びR⁷ が同時に水素原子を示す場合又はR¹、R²、R³、R⁵ 及びR⁶ が同時に水素原子を示し、R⁷ がメチル基を示す場合、R⁴ がペンタフルオロエチル基を示す場合を除く。

(4) R¹ 及びR² が水素原子を示し、R³ がメチル基を示し、R⁴、R⁵ 及びR⁷ が同時に水素原子を示す場合、R⁶ がペンタフルオロエチル基を示す場合を除く。又はR¹、R²、R³、R⁵ 及びR⁶ が同時に水素原子を示し、R⁷ がメチル基を示す場合、R⁴ はペンタフルオロエチル基を示す場合を除く。

(5) R¹、R²、R⁴、R⁶ 及びR⁷ が同時に水素原子を示し、R³ が塩素原子の場合、又はR¹、R²、R³、R⁴ 及びR⁶ が同時に水素原子を示し、R⁷ が塩素原子の場合、R⁵ がペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基又はノナフルオロ n -ブチル基を示す場合を除く。

(6) R¹、R²、R⁴、R⁶ 及びR⁷ が同時に水素原子を示し、R³ がエチル基、 n -ブチル基、メトキシ基又はトリフルオロメチル基を示す場合、又はR¹、R²、R³、R⁴ 及びR⁶ が同時に水素原子を示し、R⁷ がエチル基、 n -ブチル基、メトキシ基、又はトリフルオロメチル基を示す場合、R⁵ がペンタフルオロエチル基を示す場合を除く。

(7) R¹ 及びR² が水素原子を示し、R³、R⁴、R⁵、R⁶ 及びR⁷ のうちいずれか4個が同時に水素原子を示す場合、R³、R⁴、R⁵、R⁶ 及びR⁷ のうち残りの1個はヘプタフルオロイソプロピル基を示す場合を除く。

(8) R¹ 及びR² がメチル基を示し、R³、R⁴、R⁶ 及びR⁷ が同時に水素原子を示す場合、R⁵ はヘプタフルオロイソプロピル基を示す場合を除く。

(9) R¹ 及びR² がメチル基を示し、R³、R⁵、R⁶ 及びR⁷ が同時に水素原子を示す場合、R⁴ がヘプタフルオロイソプロピル基を除く。

(10) R¹ 及びR² がメチル基を示し、R³、R⁴、R⁵ 及びR⁷ が同時に水素原子を示す場合、R⁶ がヘプタフルオロイソプロピル基を示す場合を除く。

(11) R¹、R²、R³ 及びR⁶ が同時に水素原子を示し、R⁴ がアミノ基を示し、R⁵ 及びR⁷ のうち一方が水素原子を示す場合又はR¹、R²、R⁴ 及びR⁷ が同時に水素原子を示し、R⁶ がアミノ基を示し、R³ 及びR⁵ のうち一方が水素原子を示す場合、もう一方はヘプタフルオロイソプロピル基を示す場合を除く。

(12) R¹、R²、R⁴、R⁵ 及びR⁷ が同時に水素原子を示し、R⁶ がメトキシ基又はヨウ素原子の場合、R³ はヘプタフルオロイソプロピル基を示す場合を除く。

く。

(13) R¹、R²、R³、R⁵ 及びR⁶ が同時に水素原子を示し、R⁴ がメトキシ基又はヨウ素原子の場合、R⁷ はヘプタフルオロイソプロピル基を示す場合を除く。〕で表されるアニリン誘導体。

【請求項2】 R¹ 及びR² が同一又は異なっても良く、水素原子、(C₁₋₁₂)アルキル基、(C₃₋₈)シクロアルキル基、ヒドロキシ(C₁₋₁₂)アルキル基、ヒドロキシカルボニル(C₁₋₁₂)アルキル基、(C₁₋₆)アルコキシカルボニル(C₁₋₆)アルキル基、-COR⁸(式中、R⁸は水素原子、(C₁₋₁₂)アルキル基、ハロ(C₁₋₁₂)アルキル基、(C₃₋₈)シクロアルキル基又はフェニル基を示す。)又はCOOR⁹(式中、R⁹は(C₁₋₆)アルキル基、ハロ(C₁₋₆)アルキル基、フェニル基又はベンジル基を示す。)を示し、R³、R⁴、R⁵、R⁶ 及びR⁷ が、同一又は異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、ニトロ基、(C₁₋₁₂)アルキル基、ハロ(C₁₋₁₂)アルキル基、(C₁₋₁₂)アルコキシ基、ハロ(C₁₋₁₂)アルコキシ基、(C₁₋₁₂)アルキルチオ基、ハロ(C₁₋₁₂)アルキルチオ基、(C₁₋₆)アルキルチオ(C₁₋₆)アルキル基、ヒドロキシ(C₁₋₆)アルキル基、アミノ(C₁₋₆)アルキル基、同一又は異なっても良い1又は2個の(C₁₋₆)アルキル基で置換されたアミノ(C₁₋₆)アルキル基、フェニル基、同一又は異なっても良く、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、(C₁₋₆)アルキル基、ハロ(C₁₋₆)アルキル基、(C₁₋₆)アルコキシ基又はハロ(C₁₋₆)アルコキシ基から選択される1から5個の基により置換されたフェニル基、フェノキシ基、同一又は異なっても良く、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、(C₁₋₆)アルキル基、ハロ(C₁₋₆)アルキル基、(C₁₋₆)アルコキシ基又はハロ(C₁₋₆)アルコキシ基から選択される1から5個の基により置換されたフェノキシ基、ベンジル基、-N(R¹⁰)R¹¹(式中、R¹⁰及びR¹¹は、同一又は異なっても良く、水素原子、(C₁₋₁₂)アルキル基、(C₃₋₈)シクロアルキル基、フェニル基、同一又は異なっても良く、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、(C₁₋₆)アルキル基、ハロ(C₁₋₆)アルキル基、(C₁₋₆)アルコキシ基、ハロ(C₁₋₆)アルコキシ基、カルボキシル基又は(C₁₋₆)アルコキシカルボニル基から選択される1から5個の基により置換されたフェニル基、ベンジル基、同一又は異なっても良く、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、(C₁₋₆)アルキル基、ハロ(C₁₋₆)アルキル基、(C₁₋₆)アルコキシ基、ハロ(C₁₋₆)アルコキシ基、カルボキシル基又は(C₁₋₆)アルコキシカルボニル基から選択される1から5個の基により環上において置換されたベンジル基、-COR⁸(式中、R⁸は前記に同じ意味を示す。)又はCOOR⁹(式中、R⁹は前

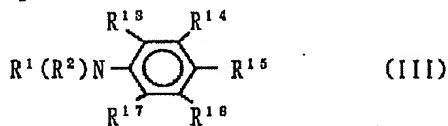
記に同じ意味を示す。)を示し、また、 R^{10} と R^{11} は一緒になって(C3-6)アルキレン基を示すこともできる。)又は(C2-16)パーフルオロアルキル基を示し、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 のうち、いずれか1つは必ず(C2-16)パーフルオロアルキル基を示す請求項1記載のアニリン誘導体。

【請求項3】 一般式(II)：

I-R¹² (II)

〔式中、 R^{12} は(C1-27)パーフルオロアルキル基を示す。〕で表されるヨウ化化合物と一般式(III)：

【化2】



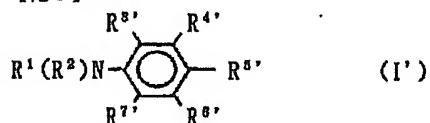
(式中、 R^1 及び R^2 は同一又は異なっても良く、水素原子、(C1-12)アルキル基、(C3-8)シクロアルキル基、ヒドロキシ(C1-12)アルキル基、ヒドロキシカルボニル(C1-12)アルキル基、(C1-6)アルコキシカルボニル(C1-6)アルキル基、 $-COR^8$ (式中、 R^8 は水素原子、(C1-12)アルキル基、ハロ(C1-12)アルキル基、(C3-8)シクロアルキル基、フェニル基又は同一若しくは異なっても良く、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、(C1-6)アルキル基、ハロ(C1-6)アルキル基、(C1-6)アルコキシ基、ハロ(C1-6)アルコキシ基、カルボキシ基又は(C1-6)アルコキシカルボニル基から選択される1から5個の基により置換されたフェニル基を示す。)又は $COOR^9$ (式中、 R^9 は(C1-6)アルキル基、ハロ(C1-6)アルキル基、フェニル基、同一又は異なっても良く、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、(C1-6)アルキル基、ハロ(C1-6)アルキル基、(C1-6)アルコキシ基、ハロ(C1-6)アルコキシ基、カルボキシ基又は(C1-6)アルコキシカルボニル基から選択される1から5個の基により置換されたフェニル基を示す。)を示し、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は、同一又は異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、(C1-12)アルキル基、ハロ(C1-12)アルキル基、(C1-12)アルコキシ基、ハロ(C1-12)アルコキシ基、(C1-12)アルキルチオ基、ハロ(C1-12)アルキルチオ基、(C1-6)アルキルチオ(C1-6)アルキル基、ヒドロキシ(C1-6)アルキル基、アミノ(C1-6)アルキル基、同一又は異なっても良い1又は2個の(C1-6)アルキル基で置換された

アミノ(C1-6)アルキル基、フェニル基、同一又は異なっても良く、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、

(C1-6)アルキル基、ハロ(C1-6)アルキル基、(C1-6)アルコキシ基又はハロ(C1-6)アルコキシ基から選択される1から5個の基により置換されたフェニル基、フェノキシ基、同一又は異なっても良く、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、(C1-6)アルキル基、ハロ(C1-6)アルキル基、(C1-6)アルコキシ基又はハロ(C1-6)アルコキシ基から選択される1から5個の基により置換されたフェノキシ基、ベンジル基、同一又は異なっても良く、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、(C1-6)アルキル基、ハロ(C1-6)アルキル基、(C1-6)アルコキシ基又はハロ(C1-6)アルコキシ基から選択される1から5個の基により環上において置換されたベンジル基、 $-N(R^{10})R^{11}$ (式中、 R^{10} 及び R^{11} は同一又は異なっても良く、水素原子、(C1-12)アルキル基、(C3-8)シクロアルキル基、フェニル基、同一又は異なっても良く、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、(C1-6)アルキル基、ハロ(C1-6)アルキル基、(C1-6)アルコキシ基、ハロ(C1-6)アルコキシ基、カルボキシ基又は(C1-6)アルコキシカルボニル基から選択される1から5個の基により置換されたフェニル基、ベンジル基、同一又は異なっても良く、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、(C1-6)アルキル基、ハロ(C1-6)アルキル基、(C1-6)アルコキシ基、ハロ(C1-6)アルコキシ基、カルボキシ基又は(C1-6)アルコキシカルボニル基から選択される1から5個の基により環上において置換されたベンジル基、 $-COR^8$ (式中、 R^8 は水素原子、(C1-12)アルキル基、ハロ(C1-12)アルキル基、(C3-8)シクロアルキル基、フェニル基又は同一若しくは異なっても良く、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、(C1-6)アルキル基、ハロ(C1-6)アルキル基、(C1-6)アルコキシ基、ハロ(C1-6)アルコキシ基、カルボキシ基又は(C1-6)アルコキシカルボニル基から選択される1から5個の基により置換されたフェニル基を示す。)又は $COOR^9$ (式中、 R^9 は(C1-6)アルキル基、ハロ(C1-6)アルキル基、フェニル基、同一又は異なっても良く、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、(C1-6)アルキル基、ハロ(C1-6)アルキル基、(C1-6)アルコキシ基、ハロ(C1-6)アルコキシ基、カルボキシ基又は(C1-6)アルコキシカルボニル基から選択される1から5個の基により置換されたフェニル基、ベンジル基又は同一若しくは異なっても良く、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、(C1-6)アルキル基、ハロ(C1-6)アルキル基、(C1-6)アルコキシ基、ハロ(C1-6)アルコキシ基、カルボキシ基又は(C1-6)アルコキシカルボニル基から選択される1から5個の基により置換された

ベンジル基を示す。)を示す。又、 R^{10} と R^{11} は一緒になって(C3-6)アルキレン基を示すこともできる。)を示す。また、 R^1 又は R^2 と R^{13} 又は R^{17} は一緒になって(C2-4)のアルキレン基を示すこともできる。また、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は隣合った2個の置換基が一緒になって(C3-5)アルキレン基又は(C1-2)アルキレンジオキシ基を示すこともできる。)を示す。〕で表されるアニリン類とを、反応開始剤の存在下に反応させることを特徴とする一般式(I')

【化3】



〔式中、 R^1 及び R^2 は前記に同じくし、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 及び $R^{7'}$ は、同一又は異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、ニトロ基、(C1-12)アルキル基、ハロ(C1-12)アルキル基、(C1-12)アルコキシ基、ハロ(C1-12)アルコキシ基、(C1-12)アルキルチオ基、ハロ(C1-12)アルキルチオ基、(C1-6)アルキルチオ(C1-6)アルキル基、ヒドロキシ(C1-6)アルキル基、アミノ(C1-6)アルキル基、同一又は異なっても良く1又は2個の(C1-6)アルキル基で置換されたアミノ(C1-6)アルキル基、フェニル基、同一又は異なっても良く、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、(C1-6)アルキル基、ハロ(C1-6)アルキル基、(C1-6)アルコキシ基又はハロ(C1-6)アルコキシ基から選択される1から5個の基により置換されたフェニル基、フェノキシ基、同一又は異なっても良く、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、(C1-6)アルキル基、ハロ(C1-6)アルキル基、(C1-6)アルコキシ基又はハロ(C1-6)アルコキシ基から選択される1から5個の基により置換されたフェノキシ基、ベンジル基、同一又は異なっても良く、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、(C1-6)アルキル基、ハロ(C1-6)アルキル基、(C1-6)アルコキシ基又はハロ(C1-6)アルコキシ基から選択される1から5個の基により環上において置換されたベンジル基、-N(R^{10}) R^{11} (式中、 R^{10} 及び R^{11} は前記に同じ。)又は(C1-27)パーフルオロアルキル基を示す。〕で表されるアニリン誘導体の製造方法。

【請求項4】 一般式(II)で表されるヨウ化化合物がヨウ化(C2-16)パーフルオロアルキルである請求項3記載のアニリン誘導体の製造方法。

【請求項5】 パーフルオロアルキル基が2級(C2-16)パーフルオロアルキル基である請求項4記載のアニリン誘導体の製造方法。

【請求項6】 相間移動触媒の存在下で反応させることを特徴とする請求項3乃至5のいずれか1項記載のアニリン誘導体の製造方法。

【請求項7】 非極性溶媒と水からなる二相系で反応することを特徴とする請求項3乃至6のいずれか1項記載のアニリン誘導体の製造方法。

【請求項8】 相間移動触媒の存在下、非極性溶媒と水からなる二相系で反応することを特徴とする請求項3乃至7のいずれか1項記載のアニリン誘導体の製造方法。

【請求項9】 反応開始剤が亜ジチオン酸塩である請求項3乃至8のいずれか1項記載のアニリン誘導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有用中間体であるパーフルオロアルキル化された新規なアニリン誘導体及び該アニリン誘導体の工業的に有利で新規な製造方法並びに該誘導体から誘導される有用中間体である新規なアニリン誘導体に関するものである。パーフルオロアルキル化されたアニリン誘導体は、農薬、医薬、界面活性剤、ゴム材料、離型剤、撥水撥油剤、光学材料、ガス分離膜材料、レジスト材料、防汚塗料、耐候性塗料、紙加工剤、繊維処理剤、耐熱性樹脂等の合成中間体又は原料として有用であり(例えば「ハロゲンケミカルズの最先端技術」出版元シーエムシー)、農薬用としては特にヨーロッパ特許公開919542号公報記載の農園芸用殺虫剤の原料化合物として有用な化合物である。これまでパーフルオロアルキルアニリン類に関して、簡便かつ有用な製造方法がほとんど報告されていない。本発明はパーフルオロアルキル化、特に2級パーフルオロアルキル化されたアニリン誘導体の新規な製造方法及び該方法により製造できる新規な有用中間体を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】パーフルオロアルキル化されたアニリン誘導体の製造方法としては、例えば〔A〕ハロゲン化ニトロベンゼン類のハロゲン原子を置換することによりパーフルオロアルキル基を導入し、続いてニトロ基をアミノ基に還元する方法又はハロゲン化アニリン類のハロゲン原子を置換することによりパーフルオロアルキル基を導入する方法がある。これらいずれかの方法によりパーフルオロアルキル化されたアニリン誘導体を得るものとして以下の報告がされている。

(a)パーフルオロアルキル化剤としてパーフルオロアルキルハロゲン化物を用い金属銅の存在下に反応させるものとして、例えば(1)Tetrahedron, 1969, 25, 5921、(2)Offenlegungsschrift 26 06 982、(3)日本化学会誌, 1972, 1876、(4)J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1980, 661、(5)Bull. Chem. Soc. Jpn., 1992, 65, 2141等がある。しかし、これらの方法では、予めニトロベンゼン類又はアニリン類の適切な位置にハロゲンを導入しておく必要があること、過剰の銅が必要であること、更には反応温度が高温であること等工業的には不利であ

る。

【0003】(b) パーフルオロアルキル化剤としてパーフルオロアルキルカルボン酸金属塩を用いヨウ化銅存在下に反応させるものとして、例えば(1) *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, 1988, 921、(2) *Synth. Commun.* 1988, 18, 965等がある。これらの方法においても、適切な位置にハロゲン原子を導入したニトロベンゼンが必要なこと、多量のヨウ化銅が必要なこと、反応温度が高いこと等工業的に不利である。

(c) パーフルオロアルキル化剤としてパーフルオロアルキルトリアルキルシラン類を用いフッ化カリウム及びヨウ化銅存在下に反応させるものとして、例えば(1) *Tetrahedron Lett.*, 1991, 32, 91がある。この方法においても、適切な位置にハロゲン原子を導入したニトロベンゼンが必要な上に、パーフルオロアルキル化剤が高価であること、化学量論量のフッ化カリウム及びヨウ化銅が必要なこと等工業化には適さない。

【0004】(d) フルオロニトロベンゼン類に対してパーフルオロアルケン類をフッ素アニオンの存在下に反応させるものとして、例えば(1) *J. Chem. Soc. (C)*, 1968, 2221、(2) *有機合成化学会誌*, 1969, 27, 993、(3) *日本化学会誌*, 1976, 198、(4) *Tetrahedron*, 1995, 51, 13167等に記載の方法がある。これらの方法では、基質がパーフルオロニトロベンゼン類やジニトロフルオロベンゼン類等の電子吸引基で強く活性化された化合物に限られるため、製造できる化合物の構造に大きな制限があり一般性がない。

【0005】[B]. アニリン類に対して直接パーフルオロアルキル化する方法として以下のものが報告されている。

(a) パーフルオロアルキルハロゲン化物を還元剤の存在下に反応させるものとして、例えば(1) EP 298,803 (特開平1-100135号公報)、(2) EP 206,951 (特開昭62-26241号公報)、(3) *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, 1990, 2293、(4) *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 1701、(5) *J. Heterocyclic Chem.*, 1994, 31, 1413等に記載の方法がある。これらの方法においては、生成物の収率が低～中程度あり、パーフルオロアルキル化される位置に関して選択性がほとんどなく実用性を期待できない。

(b) パーフルオロアルキル化物を還元剤の存在下光照射するものとして例えば特開昭57-18638号公報に開示されているが、これも生成物の収率は低～中であり、選択性もほとんどないので実用性は低い。

【0006】(c) パーフルオロアルキルハロゲン化物又はパーフルオロアルキルスルホニルクロリド類を金属触媒存在下加熱する方法として、例えば(1) *J. Fluorine*

Chem., 1983, 22, 541、(2) 特開昭57-142923号公報、(3) WO 93/16969号公報 (特表平7-504414号公報、米国特許第5,276,194号公報)、(4) 特開平3-240739号公報、(5) ヨーロッパ特許第0,114,359号公報等に記載のものがある。これらの中で(1)及び(2)は収率が低～中程度であり、選択性も低く、多量の銅を必要とし高温、長時間を要する等工業的に不利である。(3)については、高価な触媒と高温を要し、選択性もない等の欠点を有する。(4)及び(5)に関しては、高価な触媒、高温、長時間を要し、又アニリン類に関する実施例がない等実用性を期待できない。

(d) パーフルオロアルキルカルボン酸類の過酸化化物を用いるものとして、例えば(1) 特開平3-109362号公報、(2) 特開平5-246933号公報、(3) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1995, 68, 1042等記載の方法がある。しかし、これらの方法は危険な過酸化化物を用いる必要があること、又基質がフェニレンジアミン類やキノン類など限定されたものであり、一般性がないこと等の欠点がある。

【0007】(e) パーフルオロアルキルハロゲン化物類を高温・加圧処理する方法として、米国特許第3,281,426号公報記載の方法があるが、高温と特殊な装置を要すること等工業的に不利である。

(f) パーフルオロアルキルカルボン酸類をキセノンジフルリドで処理する方法として、例えば(1) *J. Org. Chem.*, 1988, 53, 4582、(2) 特開平6-184065号公報記載の方法がある。これらの方法は、毒性の高い試薬を多量に必要とし、収率・選択性ともに高くない等の欠点がある。

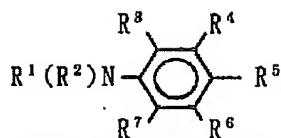
【0008】

【発明が解決しようとする課題】 上述の従来技術における様々な問題点を克服し、安価、入手容易、安全で取り扱いやすい原料・試薬・触媒等を用い、温和で簡便かつ収率・選択性の高い反応に基づくものであり、多量の廃棄物を出さず後処理においても経済性の高いパーフルオロアルキル置換アニリン類の製造方法を提供すること、並びに多様で有用な用途を有する新規なパーフルオロアルキル化されたアニリン誘導体、特に2級パーフルオロアルキル化されたアニリン誘導体を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明は上記課題を解決するために、鋭意検討を行なった結果、新規な製造方法と該製造方法により得られる新規中間体化合物を見出した。本発明は一般式(I)：

【化4】



(I)

〔式中、 R^1 及び R^2 は同一又は異なっても良く、水素原子、(C₁₋₁₂) アルキル基、(C₃₋₈) シクロアルキル基、ヒドロキシ (C₁₋₁₂) アルキル基、ヒドロキシカルボニル (C₁₋₁₂) アルキル基、(C₁₋₆) アルコキシカルボニル (C₁₋₆) アルキル基、 $-COR^8$ (式中、 R^8 は水素原子、(C₁₋₁₂) アルキル基、ハロ (C₁₋₁₂) アルキル基、(C₃₋₈) シクロアルキル基、フェニル基又は同一若しくは異なっても良く、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、(C₁₋₆) アルキル基、ハロ (C₁₋₆) アルキル基、(C₁₋₆) アルコキシ基、ハロ (C₁₋₆) アルコキシ基、カルボキシ基又は (C₁₋₆) アルコキシカルボニル基から選択される 1 から 5 個の基により置換されたフェニル基を示す。〕又は

【0010】 $COOR^9$ (式中、 R^9 は (C₁₋₆) アルキル基、ハロ (C₁₋₆) アルキル基、フェニル基、同一又は異なっても良く、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、(C₁₋₆) アルキル基、ハロ (C₁₋₆) アルキル基、(C₁₋₆) アルコキシ基、ハロ (C₁₋₆) アルコキシ基、カルボキシ基又は (C₁₋₆) アルコキシカルボニル基から選択される 1 から 5 個の基により置換されたフェニル基、ベンジル基又は同一若しくは異なっても良く、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、(C₁₋₆) アルキル基、ハロ (C₁₋₆) アルキル基、(C₁₋₆) アルコキシ基、ハロ (C₁₋₆) アルコキシ基、カルボキシ基又は (C₁₋₆) アルコキシカルボニル基から選択される 1 から 5 個の基により置換されたベンジル基を示す。)を示す。 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、同一又は異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、(C₁₋₁₂) アルキル基、ハロ (C₁₋₁₂) アルキル基、(C₁₋₁₂) アルコキシ基、ハロ (C₁₋₁₂) アルコキシ基、(C₁₋₁₂) アルキルチオ基、ハロ (C₁₋₁₂) アルキルチオ基、(C₁₋₆) アルキルチオ (C₁₋₆) アルキル基、ヒドロキシ (C₁₋₆) アルキル基、アミノ

(C₁₋₆) アルキル基、同一又は異なっても良く 1 又は 2 個の (C₁₋₆) アルキル基で置換されたアミノ (C₁₋₆) アルキル基、

【0011】フェニル基、同一又は異なっても良く、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、(C₁₋₆) アルキル基、ハロ (C₁₋₆) アルキル基、(C₁₋₆) アルコキシ基又はハロ (C₁₋₆) アルコキシ基から選択される 1 から 5 個の基により置換されたフェニル基、フェノキシ基、同一又は異なっても良く、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、(C₁₋₆) アルキル基、ハロ (C₁₋₆) アルキル基、(C₁₋₆) アルコキシ基、ハロ (C₁₋₆) アルコキシ基、カルボキシ基又は (C₁₋₆) アルコキシカルボニル基から選択される 1 から 5 個の基により置換されたベンジル基を示す。)を示す。 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、同一又は異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、(C₁₋₁₂) アルキル基、ハロ (C₁₋₁₂) アルキル基、(C₁₋₁₂) アルコキシ基、ハロ (C₁₋₁₂) アルコキシ基、(C₁₋₁₂) アルキルチオ基、ハロ (C₁₋₁₂) アルキルチオ基、(C₁₋₆) アルキルチオ (C₁₋₆) アルキル基、ヒドロキシ (C₁₋₆) アルキル基、アミノ

ルコキシ基又はベンジル基から選択される 1 から 5 個の基により置換されたフェノキシ基、ベンジル基、同一又は異なっても良く、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、(C₁₋₆) アルキル基、ハロ (C₁₋₆) アルキル基、(C₁₋₆) アルコキシ基又はハロ (C₁₋₆) アルコキシ基から選択される 1 から 5 個の基により環上において置換されたベンジル基、 $-N(R^{10})R^{11}$ (式中、 R^{10} 及び R^{11} は、同一又は異なっても良く、水素原子、

(C₁₋₁₂) アルキル基、(C₃₋₈) シクロアルキル基、フェニル基、同一又は異なっても良く、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、(C₁₋₆) アルキル基、ハロ (C₁₋₆) アルキル基、(C₁₋₆) アルコキシ基、ハロ (C₁₋₆) アルコキシ基、カルボキシ基又は (C₁₋₆) アルコキシカルボニル基から選択される 1 から 5 個の基により置換されたフェニル基、

【0012】ベンジル基、同一又は異なっても良く、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、(C₁₋₆) アルキル基、ハロ (C₁₋₆) アルキル基、(C₁₋₆) アルコキシ基、ハロ (C₁₋₆) アルコキシ基、カルボキシ基又は (C₁₋₆) アルコキシカルボニル基から選択される 1 から 5 個の基により環上において置換されたベンジル基、 $-COR^8$ (式中、 R^8 は前記に同じ意味を示す。)又は $COOR^9$ (式中、 R^9 は前記に同じ意味を示す。)を示す。又、 R^{10} と R^{11} は一緒になって (C₃₋₆) アルキレン基を示すこともできる。)又は (C₂₋₂₇) パーフフルオロアルキル基を示す。又、 R^1 若しくは R^2 と R^3 若しくは R^7 は一緒になって (C₂₋₄) のアルキレン基を示すこともでき、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は隣合った 2 個の置換基が一緒になって (C₃₋₅) のアルキレン基又は (C₁₋₂) のアルキレンジオキシ基を示すこともでき、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 のうち、いずれか 1 つは必ず (C₂₋₂₇) パーフフルオロアルキル基を示す。但し、

【0013】(1) R^1 、 R^2 、 R^4 及び R^7 が水素原子を示し、 R^3 がフッ素原子を示し、 R^6 が水素原子、フッ素原子又は塩素原子を示す場合又は R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^6 が水素原子を示し、 R^7 がフッ素原子を示し、 R^4 が水素原子、フッ素原子又は塩素原子を示す場合、 R^5 はペンタフルオロエチル基又はヘプタフルオロ n -プロピル基を示す場合を除く。

(2) R^1 及び R^2 が水素原子を示し、 R^3 がメチル基を示し、 R^4 、 R^6 及び R^7 が同時に水素原子を示す場合又は R^1 及び R^2 が水素原子を示し、 R^7 がメチル基を示し、 R^3 、 R^4 及び R^6 が同時に水素原子を示す場合、 R^5 がペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロ n -プロピル基、ノナフルオロ n -ブチル基又はノナフルオ

ローsec-ブチル基を示す場合を除く。

(3) R¹ 及び R² が水素原子を示し、R³ がメチル基を示し、R⁵、R⁶ 及び R⁷ が同時に水素原子を示す場合又は R¹、R²、R³、R⁵ 及び R⁶ が同時に水素原子を示し、R⁷ がメチル基を示す場合、R⁴ がペンタフルオロエチル基を示す場合を除く。

【0014】(4) R¹ 及び R² が水素原子を示し、R³ がメチル基を示し、R⁴、R⁵ 及び R⁷ が同時に水素原子を示す場合、R⁶ がペンタフルオロエチル基を示す場合を除く。又は R¹、R²、R³、R⁵ 及び R⁶ が同時に水素原子を示し、R⁷ がメチル基を示す場合、R⁴ はペンタフルオロエチル基を示す場合を除く。

(5) R¹、R²、R⁴、R⁶ 及び R⁷ が同時に水素原子を示し、R³ が塩素原子の場合又は R¹、R²、R³、R⁴ 及び R⁶ が同時に水素原子を示し、R⁷ が塩素原子の場合、R⁵ がペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基又はノナフルオロ-n-ブチル基を示す場合を除く。

(6) R¹、R²、R⁴、R⁶ 及び R⁷ が同時に水素原子を示し、R³ がエチル基、n-ブチル基、メトキシ基又はトリフルオロメチル基を示す場合又は R¹、R²、R³、R⁴ 及び R⁶ が同時に水素原子を示し、R⁷ がエチル基、n-ブチル基、メトキシ基又はトリフルオロメチル基を示す場合、R⁵ がペンタフルオロエチル基を示す場合を除く。

(7) R¹ 及び R² が水素原子を示し、R³、R⁴、R⁵、R⁶ 及び R⁷ のうちいずれか4個が同時に水素原子を示す場合、R³、R⁴、R⁵、R⁶ 及び R⁷ のうち残りの1個はヘプタフルオロイソプロピル基を示す場合を除く。

(8) R¹ 及び R² がメチル基を示し、R³、R⁴、R⁶ 及び R⁷ が同時に水素原子を示す場合、R⁵ はヘプタフルオロイソプロピル基を示す場合を除く。

【0015】(9) R¹ 及び R² がメチル基を示し、R³、R⁵、R⁶ 及び R⁷ が同時に水素原子を示す場合、R⁴ がヘプタフルオロイソプロピル基を除く。

(10) R¹ 及び R² がメチル基を示し、R³、R⁴、R⁵ 及び R⁷ が同時に水素原子を示す場合、R⁶ がヘプタフルオロイソプロピル基を示す場合を除く。

(11) R¹、R²、R³ 及び R⁶ が同時に水素原子を示し、R⁴ がアミノ基を示し、R⁵ 及び R⁷ のうち一方が水素原子を示す場合又は R¹、R²、R⁴ 及び R⁷ が同時に水素原子を示し、R⁶ がアミノ基を示し、R³ 及び R⁵ のうち一方が水素原子を示す場合、もう一方はヘプタフルオロイソプロピル基を示す場合を除く。

(12) R¹、R²、R⁴、R⁵ 及び R⁷ が同時に水素原子を示し、R⁶ がメトキシ基又はヨウ素原子の場合、R³ はヘプタフルオロイソプロピル基を示す場合を除く。

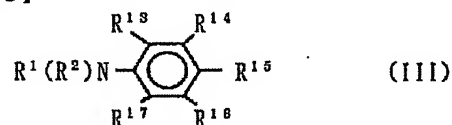
(13) R¹、R²、R³、R⁵ 及び R⁶ が同時に水素

原子を示し、R⁴ がメトキシ基又はヨウ素原子の場合、R⁷ はヘプタフルオロイソプロピル基を示す場合を除く。〕で表されるアニリン誘導体及び一般式(II)

【0016】I-R¹² (II)

〔式中、R¹² は (C₁₋₂₇) パーフルオロアルキル基を示す。〕で表されるヨウ化化合物と一般式(III)：

【化5】



〔式中、R¹ 及び R² は同一又は異なっても良く、水素原子、(C₁₋₁₂) アルキル基、(C₃₋₈) シクロアルキル基、ヒドロキシ (C₁₋₁₂) アルキル基、ヒドロキシルカルボニル (C₁₋₁₂) アルキル基、(C₁₋₆) アルコキシカルボニル (C₁₋₆) アルキル基、-COR⁸ (式中、R⁸ は水素原子、(C₁₋₁₂) アルキル基、ハロ (C₁₋₁₂) アルキル基、(C₃₋₈) シクロアルキル基、

【0017】フェニル基又は同一若しくは異なっても良く、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、(C₁₋₆) アルキル基、ハロ (C₁₋₆) アルキル基、(C₁₋₆) アルコキシ基、ハロ (C₁₋₆) アルコキシ基、カルボキシル基又は (C₁₋₆) アルコキシカルボニル基から選択される1から5個の基により置換されたフェニル基を示す。)又は COOR⁹ (式中、R⁹ は (C₁₋₆) アルキル基、ハロ (C₁₋₆) アルキル基、フェニル基、同一又は異なっても良く、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、(C₁₋₆) アルキル基、ハロ (C₁₋₆) アルキル基、(C₁₋₆) アルコキシ基、ハロ (C₁₋₆) アルコキシ基、カルボキシル基又は (C₁₋₆) アルコキシカルボニル基から選択される1から5個の基により置換されたフェニル基、ベンジル基又は同一若しくは異なっても良く、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、(C₁₋₆) アルキル基、ハロ (C₁₋₆) アルキル基、(C₁₋₆) アルコキシ基、ハロ (C₁₋₆) アルコキシ基、カルボキシル基又は (C₁₋₆) アルコキシカルボニル基から選択される1から5個の基により置換されたベンジル基を示す。)を示す、

【0018】R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶ 及び R¹⁷ は、同一又は異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、ニトロ基、(C₁₋₁₂) アルキル基、ハロ (C₁₋₁₂) アルキル基、(C₁₋₁₂) アルコキシ基、ハロ (C₁₋₁₂) アルコキシ基、(C₁₋₁₂) アルキルチオ基、ハロ (C₁₋₁₂) アルキルチオ基、(C₁₋₆) アルキルチオ (C₁₋₆) アルキル基、ヒドロキシ (C₁₋₆) アルキル基、アミノ (C₁₋₆) アルキル基、同一又は異なっても良い1又は2個の (C₁₋₆) アルキル基で置換されたアミノ (C₁₋₆) アルキル基、フェニル基、同一又は異なっても良く、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、(C₁₋₆) アルキル基、ハロ (C₁₋₆) アルキル基、(C

1-6) アルコキシ基又はハロ (C₁₋₆) アルコキシ基から選択される1から5個の基により置換されたフェニル基、フェノキシ基、同一又は異なっても良く、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、(C₁₋₆) アルキル基、ハロ (C₁₋₆) アルキル基、(C₁₋₆) アルコキシ基又はハロ (C₁₋₆) アルコキシ基から選択される1から5個の基により置換されたフェノキシ基、

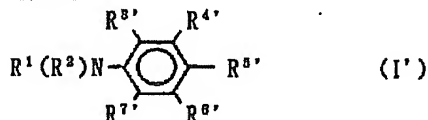
【0019】ベンジル基、同一又は異なっても良く、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、(C₁₋₆) アルキル基、ハロ (C₁₋₆) アルキル基、(C₁₋₆) アルコキシ基又はハロ (C₁₋₆) アルコキシ基から選択される1から5個の基により環上において置換されたベンジル基、アミノ基又は-N (R¹⁰) R¹¹ (式中、R¹⁰及びR¹¹は同一又は異なっても良く、水素原子、(C₁₋₁₂) アルキル基、(C₃₋₈) シクロアルキル基、フェニル基、同一又は異なっても良く、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、(C₁₋₆) アルキル基、ハロ (C₁₋₆) アルキル基、(C₁₋₆) アルコキシ基、ハロ (C₁₋₆) アルコキシ基、カルボキシ基又は(C₁₋₆) アルコシカルボニル基から選択される1から5個の基により置換されたフェニル基、ベンジル基、同一又は異なっても良く、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、(C₁₋₆) アルキル基、ハロ (C₁₋₆) アルキル基、(C₁₋₆) アルコキシ基、ハロ (C₁₋₆) アルコキシ基、カルボキシ基又は(C₁₋₆) アルコシカルボニル基から選択される1から5個の基により環上において置換されたベンジル基、-COR⁸ (式中、R⁸は水素原子、(C₁₋₁₂) アルキル基、ハロ (C₁₋₁₂) アルキル基、(C₃₋₈) シクロアルキル基、

【0020】フェニル基又は同一若しくは異なっても良く、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、(C₁₋₆) アルキル基、ハロ (C₁₋₆) アルキル基、(C₁₋₆) アルコキシ基、ハロ (C₁₋₆) アルコキシ基、カルボキシ基又は(C₁₋₆) アルコシカルボニル基から選択される1から5個の基により置換されたフェニル基を示す。)又はCOOR⁹ (式中、R⁹は(C₁₋₆) アルキル基、ハロ (C₁₋₆) アルキル基、フェニル基、同一又は異なっても良く、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、(C₁₋₆) アルキル基、ハロ (C₁₋₆) アルキル基、(C₁₋₆) アルコキシ基、ハロ (C₁₋₆) アルコキシ基、カルボキシ基又は(C₁₋₆) アルコシカルボニル基から選択される1から5個の基により置換されたフェニル基、ベンジル基又は同一若しくは異なっても良く、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、(C₁₋₆) アルキル基、ハロ (C₁₋₆) アルキル基、(C₁₋₆) アルコキシ基、ハロ (C₁₋₆) アルコキシ基、カルボキシ基又は(C₁₋₆) アルコシカルボニル基から選択される1から5個の基により置換されたベンジル基を示す。)を示す。又、R¹⁰とR¹¹は一緒になって(C₃₋₈) アルキレン基を示すこともできる。)

を示す。また、R¹又はR²とR¹³又はR¹⁷は一緒になって(C₂₋₄)のアルキレン基を示すこともできる。また、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶及びR¹⁷は隣合った2個の置換基が一緒になって(C₃₋₅) アルキレン基又は(C₁₋₂) アルキレンジオキシ基を示すこともできる。)を示す。]

【0021】で表されるアニリン類とを、反応開始剤の存在下に反応させることを特徴とする一般式(I')

【化6】



〔式中、R¹及びR²は前記に同じくし、R^{3'}、R^{4'}、R^{5'}、R^{6'}及びR^{7'}は、同一又は異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、(C₁₋₁₂) アルキル基、ハロ (C₁₋₁₂) アルキル基、(C₁₋₁₂) アルコキシ基、ハロ (C₁₋₁₂) アルコキシ基、(C₁₋₁₂) アルキルチオ基、ハロ (C₁₋₁₂) アルキルチオ基、(C₁₋₆) アルキルチオ (C₁₋₆) アルキル基、ヒドロキシ (C₁₋₆) アルキル基、アミノ (C₁₋₆) アルキル基、同一又は異なっても良く1又は2個の(C₁₋₆) アルキル基で置換されたアミノ (C₁₋₆) アルキル基、

【0022】フェニル基、同一又は異なっても良く、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、(C₁₋₆) アルキル基、ハロ (C₁₋₆) アルキル基、(C₁₋₆) アルコキシ基又はハロ (C₁₋₆) アルコキシ基から選択される1から5個の基により置換されたフェニル基、フェノキシ基、同一又は異なっても良く、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、(C₁₋₆) アルキル基、ハロ (C₁₋₆) アルキル基、(C₁₋₆) アルコキシ基又はハロ (C₁₋₆) アルコキシ基から選択される1から5個の基により環上において置換されたベンジル基、-N (R¹⁰) R¹¹ (式中、R¹⁰及びR¹¹は前記に同じ。)又はR^{3'}、R^{4'}、R^{5'}、R^{6'}及びR^{7'}の少なくとも一個は(C₁₋₂₇) パーフオロアルキル基を示す。)で表されるアニリン誘導体の製造方法に関するものである。

【0023】尚、アニリン誘導体の中には、上記反応で直接得られるものと生成したアニリン誘導体をさらに修飾して得られるものを含み、いずれも各種用途における中間体として有用なものである。本発明の製造方法は、アニリン類のベンゼン環上の水素原子をパーフルオロアルキル基に変換する方法に関するものである。本発明は原料アニリンの特定の置換基の組み合わせに対し

て、パーフルオロアルキル基の導入位置選択性の高い方法に関するものである。しかしながら、その導入位置は原料のアニリン類の置換基や反応条件により異なる。従って、全体としては該基の導入位置は特定の位置のみに限定されるものではない。

【0024】

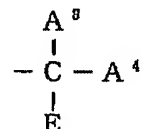
【発明の実施の形態】本発明における化合物の記載において、その各置換基の定義中、『i-』はイソ-を、『sec-』はセカンダリー-を、『t-』はターシャリー-を意味し、『アルキル基』又はアルキル部分を示す『アルキル』は、別途定義する場合を除き、直鎖状又は分枝状であってもよく、『(C₁₋₁₂)アルキル基』とは炭素数1~12個を有するアルキル基を示し、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ネオペンチル基、1, 2-ジメチルプロピル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等が挙げられる。『ハロゲン原子』とは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子またはフッ素原子を示し、『ハロ(C₁₋₁₂)アルキル基』とは、同一又は異なっても良く、その水素原子の1個又はそれ以上がハロゲン原子で置換された炭素原子数1~12の直鎖状又は分枝状のアルキル基を示し、例えば、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2-クロロエチル基、2-ブロモエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、3-クロロブチル基、3-ブロモブチル基、1-クロロペンチル基、1-クロロヘキシル基、6-ブロモヘキシル基、ブロモドデシル基等が挙げられる。

【0025】『(C₃₋₈)シクロアルキル基』とは、炭素数3~8の環状のアルキル基を示し、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等を示し、『(C₁₋₃)アルキル(C₃₋₈)シクロアルキル基』とは、同一又は異なっても良く、その水素原子の1個又はそれ以上が炭素数1~3のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基等)から選ばれる1個以上のアルキル基で置換された炭素数3~8のシクロアルキル基を示す。『(C₁₋₂₇)パーフルオロアルキル基』とは、炭素数1~27のアルキル基において全ての水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を意味し、この場合のアルキルは直鎖状であっても分枝鎖状であっても又環状であっても良く、これらは酸素原子で中断されていても良く、例えば、トリフルオロメチル基、n-ペンタフルオロエチル基、n-ヘプタフルオロプロピル基、ヘプタフルオロイソプロピル基、n-ノナフルオロブチル基、sec-ノナフルオロブチル基、ノナフルオロイソブチル基、ウンデカフルオロネオペンチ

ル基、

【0026】ウンデカフルオロペンチル基、トリデカフルオロヘキシル基、ペンタコサフルオロドデシル基、 $-A^1-A^2-D$ (式中、 A^1 は(CF₂)_l (式中、 l は0乃至24の整数を示す。)を示し、 A^2 は(CF₂Y)_m (式中、Yはフッ素原子又はトリフルオロメチル基を示し、 m は0又は1の整数を示す。)を示し、Dはトリフルオロメチル基を示す。)又は

【化7】



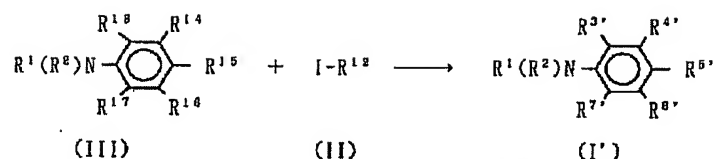
(式中、 A^3 及び A^4 は同一又は異なっても良く、 $-(CF_2)_n-CF_3$ (式中、 n は0乃至15の整数を示す。)又は $-(CF_2)_pO(CF_2)_q-CF_3$ (式中、 p 及び q は同一又は異なっても良い0乃至12の整数を示す。)を示す。又、 A^3 と A^4 が一緒になって $-(CF_2)_r-$ (式中、 r は2乃至7の整数を示す。)を示すこともでき、Eはフッ素原子を示す。)を挙げることができる。炭素数が2乃至27の場合は前記に示したものよりトリフルオロメチル基を除いたものを例示することができる。

【0027】『アルコキシ基』又は『アルコキシ』部分を含む場合、直鎖状又は分枝状のアルコキシ基を意味し、『(C₁₋₆)アルコキシ基』とは、例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、1, 2-ジメチルプロポキシ基、ヘキシルオキシ基等が挙げられ、『ハロ(C₁₋₆)アルコキシ基』とは、同一又は異なっても良く、その水素原子の1個又はそれ以上がハロゲン原子の1個又はそれ以上で置換された炭素原子数1~6の直鎖状又は分枝状のアルコキシ基を示し、例えば、ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、2-クロロエトキシ基、2-ブロモエトキシ基、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ基、3-クロロブトキシ基、3-ブロモブトキシ基、1-クロロペンチルオキシ基、1-クロロヘキシルオキシ基、6-ブロモヘキシルオキシ基等が挙げられる。

【0028】『(C₁₋₆)アルキルチオ基』とは、例えばメチルチオ基、エチルチオ基、イソプロピルチオ基、sec-ブチルチオ基、t-ブチルチオ基、1, 2-ジメチルプロピルチオ基、ヘキシルチオ基等が挙げられる。

【0029】以下に本発明の代表的な製造方法につき説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。製造方法1。

【化8】



〔式中、 R^1 、 R^2 、 $\text{R}^{3'}$ 、 $\text{R}^{4'}$ 、 $\text{R}^{5'}$ 、 $\text{R}^{6'}$ 、 $\text{R}^{7'}$ 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は前記に同じ。〕

一般式(II)で表されるアニリン類と一般式(I)で表されるヨウ化化合物とを反応開始剤の存在下、塩基の存在下又は不存在下及び不活性溶媒の存在下又は不存在下に反応させることにより、一般式(I')で表されるアニリン誘導体を製造することができる。又、本反応は不活性溶媒として水及び水不溶性の不活性溶媒及び相間移動触媒を使用して反応を行うこともできる。

【0030】以下に本反応について説明するが本発明は具体的例示のものに限定されるものではない。

1. 反応原料

(1) ヨウ化化合物。

本発明の一般式(II)で表されるヨウ化化合物としては、例えばヨウ化パーフルオロエチル、ヨウ化パーフルオロイソプロピル、ヨウ化パーフルオロ-n-プロピル、ヨウ化パーフルオロsec-ブチル、ヨウ化パーフルオロシクロペンチル、テトラフルオロ-1-トリフルオロメトキシ-1-ヨードエタン等が用いられる。一般式(II)の R^{12} は2級パーフルオロアルキル基が好ましく、又長鎖であっても使用することができ、炭素原子数16個程度までは反応が容易である。

【0031】(2) アニリン類

一般式(II)で表されるアニリン類としては、例えばアニリン、フルオロアニリン、クロロアニリン、ジクロロアニリン、ブロモアニリン、2-トリイジン、3-トリイジン、4-トリイジン、2-アニシジン、3、4-ジメトキシアニリン、エチルアニリン、イソプロピルアニリン、2-*t*-ブチルアニリン、2、6-ジメチルアニリン、*N*、*N*-ジメチルアニリン、2、6-ジエチルアニリン、*N*、*N*-ジエチルアニリン、ジイソプロピルアニリン、2-フルオロ-3-メチルアニリン、3-クロロ-4-メチルアニリン、ピフェニルアミン、アミノフェノール、アニシジン、エトキシアニリン、フェノキシアニリン、ジメトキシアニリン、フェニルアニシジン、フェニレンジアミン、メチルチオアニリン、*N*-メチルトリイジン等を使用することができる。

【0032】2. 反応開始剤

反応開始剤としては、還元剤又は光照射等を使用することができ、還元剤としては、例えば亜ジチオン酸ナトリウム、亜ジチオン酸カリウム等の亜ジチオン酸塩又は亜鉛-亜硫酸水等を使用でき、その使用量は特に限定されないが、通常は反応原料(アニリン類)1に対し約1/100から2当量程度であり、好ましくは1/10から

1.2当量の範囲である。光照射として使用する光源は反応開始に十分なエネルギーを有するものであれば良く、特に限定されるものではないが、例えば、高圧水銀ランプ等を使用することができる。反応開始剤としての還元剤又は光照射は、各々単独で使用しても良く、両方を併用して使用することもできる。

【0033】3. 相間移動触媒

相間移動触媒としては、例えば、テトラブチルアンモニウムハイドロジェンサルフェート、テトラブチルアンモニウムブロミド等の四級アンモニウム塩、テトラブチルホスホニウムブロミド等の有機燐塩化合物、トリス(メトキシエトキシエチル)アミン等のアルキルポリエーテルアルキルアミン化合物類等を使用できる。相間移動触媒は必ずしも必要ではないが、用いた方が良好な結果を与える場合もある。用いる量は限定されないが、通常反応原料(アニリン類)1に対し、約1/500から2当量程度であり、好ましくは1/50から1当量程度の範囲である。

【0034】4. 塩基

塩基としては無機塩基又は有機塩基を使用することができ、無機塩基としては、例えば炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物等の無機塩基類、有機塩基としては、例えばトリエチルアミン、4-ジメチルアミノピリジン等の有機塩基類を使用することができる。

5. 不活性溶媒

不活性溶媒としては、反応の進行を著しく阻害しないものであれば良く、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、*t*-ブチルメチルエーテル等のエーテル系溶媒、ジクロロエタン等のハロゲン系溶媒、ニトロベンゼン等の不活性ベンゼン系溶媒、アセトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、酢酸エチル等のエステル系溶媒、アセトニトリル、ピバロニトリル等のニトリル系溶媒、ジメチルホルムアミド等のアミド系溶媒、水等を用いることができ、これらの不活性溶媒は単独で又は2種以上混合して使用することができる。

【0035】原料の置換基や条件にもよるが、不活性溶媒として、例えば非極性溶媒の使用が反応選択性が良く、より好ましい条件となる場合が多い。非極性溶媒を用いた場合は、反応系そのまま或いは適宜必要量の非極性溶媒を追加することにより抽出操作を実施することが可能であり、製造コスト上も有利になる。又、相間移動触媒を使用する場合、不活性溶媒として水及び非極性溶媒を組み合わせることで二相系で反応を行うこともでき、上記

不活性溶媒から適宜選択して使用することができ、水及び不活性溶媒の二相系を用いることにより良好な結果を与える。

6. 反応温度

反応温度は、0℃から用いる溶媒のその条件下での沸点の範囲付近で反応を行うことができる。好ましくは0℃乃至50℃程度で実施することが工業生産上有利である。

【0036】7. 反応時間

反応時間は反応条件により異なるが、通常は数分から数十時間であり好ましくは30分から24時間程度である。本反応は、反応終了後、反応系から常法により目的物を単離し、必要に応じて精製等を行うことにより、目的物を製造することができる。一般式(I)で表されるアニリン誘導体は、R¹及びR²が水素原子であるアニリン誘導体を本発明の製造方法で製造し、その後常法に従って誘導体を製造することもできる。例えば、塩基存在下に酸ハライドとの反応によるアシル化、アルキル化剤との反応によるN-アルキル化又は酸を用いてホルミル化等を行うこともできる。又、ベンゼン環上に追加で置換基を導入することもでき、例えば、Russ. Chem. Rev. 46, 891-903頁記載の方法により、ホルムアルデヒド、塩酸、塩化亜鉛等の触媒及び溶媒の存在下に、ハロアルキル化を行い、次いでアミン類と反応させてアルキルアミノメチル基を導入することもできる。

【0037】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例1. 4-ヘプタフルオロイソプロピルアニリンの製造。

アニリン1g(10.8ミリモル)、ヨウ化ヘプタフルオロイソプロピル3.8g(13ミリモル)、亜ジチオン酸ナトリウム2.2g(13ミリモル)、炭酸水素ナトリウム1.1g(13ミリモル)及び硫酸水素テトラブチルアンモニウム0.4g(1.2ミリモル)を水20ml及びt-ブチルメチルエーテル20mlの混合液に順次加え、室温にて8時間攪拌した。有機層を分離後、水層を酢酸エチル20mlで抽出し、有機層を合わせ2N塩酸水、5%炭酸ナトリウム水溶液及び飽和食塩水で順次洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した後、濾過、有機溶媒を減圧留去することにより目的物を得た。(収率83%)

¹HNMR(CDCl₃/TMS) δ: 3.70(bs, 2H), 6.71(d, 2H), 7.35(d, 2H).

【0038】実施例2. 2-フルオロ-4-ヘプタフルオロイソプロピルアニリンの製造。

アニリンの代わりに2-フルオロアニリンを用いた以外は実施例1と同様にして8時間反応を行うことにより目的物を得た。(収率66%) 酸処理する前のガスクロマ

トグラフィー分析によると上記生成物以外はほぼ原料のみであった。

¹HNMR(CDCl₃/TMS) δ: 3.96(bs, 2H), 6.83(dd, 1H), 7.15-7.24(m, 2H).

実施例3. 3-フルオロ-4-ヘプタフルオロイソプロピルアニリンの製造。

アニリンの代わりに3-フルオロアニリンを用いた以外は実施例1と同様にして12時間反応を行うことにより目的物を得た。(収率36%) 酸処理する前のガスクロマトグラフィー分析によると上記生成物以外はほぼ原料のみであった。

¹HNMR(CDCl₃/TMS) δ: 6.42(dd, 1H), 6.52(dd, 1H), 7.32(t, 1H).

【0039】実施例4. 3-クロロ-4-ヘプタフルオロイソプロピルアニリンの製造。

アニリンの代わりに3-クロロアニリンを用いた以外は実施例1と同様にして12時間反応を行うことにより目的物を得た。(収率4%) 酸処理する前のガスクロマトグラフィー分析によると上記生成物以外はほぼ原料のみであった。

¹HNMR(CDCl₃/TMS) δ: 4.32(bs, 2H), 6.87(s, 1H), 6.93(d, 1H), 7.33(d, 1H).

実施例5. 2-メチル-4-ヘプタフルオロイソプロピルアニリンの製造。

アニリンの代わりに2-トリイジンをを用いた以外は実施例1と同様にして2時間反応を行った。酸処理する前の有機層をガスクロマトグラフィーで分析すると、原料はほぼ完全に消失し、面積百分率で2-メチル-4-ヘプタフルオロイソプロピルアニリンが98%、2-メチル-6-ヘプタフルオロイソプロピルアニリンが0.7%であり、その比率は140:1であった。実施例1と同様の後処理を行うことにより目的物を得た。(収率96%)

¹HNMR(CDCl₃/TMS) δ: 2.20(s, 3H), 3.86(bs, 2H), 6.715(d, 1H), 7.25(d, 1H), 7.255(s, 1H).

【0040】実施例6. 2-メチル-4-ヘプタフルオロイソプロピルアニリンの製造。

亜ジチオン酸ナトリウムの使用量を1.3ミリモルに減じた以外は実施例5と同様にして反応を行った。酸処理する前の有機層をガスクロマトグラフィーで分析すると、原料はほぼ完全に消失し、面積百分率で2-メチル-4-ヘプタフルオロイソプロピルアニリンが98%、2-メチル-6-ヘプタフルオロイソプロピルアニリンが0.9%であり、その比率は約110:1であった。製造例1と同様の後処理を行うことにより目的物を得た。(収率95%)

【0041】比較例1. (文献B-a-1に記載の反応条件で実施)。

2-トリイジン1.1g(10.3ミリモル)、ヨウ化ヘプタフルオロイソプロピル3.6g(12.2ミリモ

ル)、亜ジチオン酸ナトリウム1g(5.7ミリモル)及びリン酸一水素二ナトリウム水和物1g(2.8ミリモル)をジメチルホルムアミド5ml及び水1.5mlの混合液に順次加え、室温にて一晩攪拌した。水及び酢酸エチルを加え有機層を分離後、水層を酢酸エチル20mlで抽出し、合わせた有機層をガスクロマトグラフィーで分析すると、2-メチル-4-ヘプタフルオロイソプロピルアニリンが3.5%、2-メチル-6-ヘプタフルオロイソプロピルアニリンが4%で、その比率は9.2:1であり、かなりの量の位置異性体を生成した。更に、原料の2-トリルイジンが5.8%残存していた。

【0042】実施例7. 3-メチル-4-ヘプタフルオロイソプロピルアニリンの製造。

アニリンの代わりに3-トリルイジンを用いた以外は実施例1と同様にして2時間反応を行うことにより目的物を得た。(収率8.5%)

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 2.41(d, 3H), 3.85(bs, 2H), 6.53(s, 1H), 6.54(d, 1H), 7.23(d, 1H).

実施例8. 2-エチル-4-ヘプタフルオロイソプロピルアニリンの製造。

アニリンの代わりに2-エチルアニリンを用いた以外は実施例1と同様にして2時間反応を行うことにより目的物を得た。(収率9.0%)

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 1.27(t, 3H), 2.54(q, 2H), 3.80(b s, 2H), 6.74(d, 1H), 7.24(d, 1H), 7.26(s, 1H).

【0043】実施例9. 2-イソプロピル-4-ヘプタフルオロイソプロピルアニリンの製造。

アニリンの代わりに2-イソプロピルアニリンを用いた以外は実施例1と同様にして2時間反応を行うことにより目的物を得た。(収率9.1%)

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 1.28(d, 6H), 2.51(m, 1H), 4.50(b s, 2H), 6.77(d, 1H), 7.22(d, 1H), 7.33(s, 1H).

実施例10. 2-アミノ-5-ヘプタフルオロイソプロピルフェノールの製造。

アニリンの代わりに2-アミノフェノールを用いた以外は実施例1と同様にして2時間反応を行うことにより目的物を得た。(収率9.8%)

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 6.76(d, 1H), 6.94(s, 1H), 6.985(d, 1H).

同様にして2-アミノ-5-ヘプタフルオロイソプロピル-4-メチルフェノールを得た。

物性: 固体

【0044】実施例11. 4-ヘプタフルオロイソプロピル-1, 2-フェニレンジアミンの製造。

アニリンの代わりに1, 2-フェニレンジアミンを用いた以外は実施例1と同様にして2時間反応を行うことにより目的物を得た。(収率6.8%)

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 6.91(d, 1H), 7.00(d, 1H), 7.17(s, 1H).

実施例12. 4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-ア

ニシジンの製造。

アニリンの代わりに2-アニシジンを用いた以外は実施例1と同様にして2時間反応を行うことにより目的物を得た。(収率8.0%)

酸処理する前のガスクロマトグラフィー分析によると上記生成物以外はほぼ原料のみであった。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 3.875(s, 3H), 6.74(d, 1H), 7.00(s, 1H), 7.02(d, 1H).

【0045】実施例13. 2-エトキシ-4-ヘプタフルオロイソプロピルアニリンの製造。

アニリンの代わりに2-エトキシアニリンを用いた以外は実施例1と同様にして2時間反応を行うことにより目的物を得た。(収率9.1%)

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 1.45(t, 3H), 4.09(q, 2H), 6.79(d, 1H), 6.94(s, 1H), 7.01(d, 1H).

実施例14. 4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-メチルチオアニリンの製造。

アニリンの代わりに2-メチルチオアニリンを用いた以外は実施例1と同様にして2時間反応を行うことにより目的物を得た。(収率8.1%)

酸処理する前のガスクロマトグラフィー分析によると上記生成物以外はほぼ原料のみであった。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 2.34(s, 3H), 3.80(bs, 2H), 6.78(d, 1H), 7.27(dd, 1H), 7.56(d, 1H).

【0046】実施例15. 4-ヘプタフルオロイソプロピル-2, 3-ジメチルアニリンの製造。

アニリンの代わりに2, 3-ジメチルアニリンを用いた以外は実施例1と同様にして2時間反応を行うことにより目的物を得た。(収率7.2%)

酸処理する前のガスクロマトグラフィー分析によると上記生成物以外はほぼ原料のみであった。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 2.11(s, 3H), 2.38(d, 3H), 6.594(d, 1H), 7.15(d, 1H).

実施例16. 4-ヘプタフルオロイソプロピル-2, 5-ジメチルアニリンの製造。

アニリンの代わりに2, 5-ジメチルアニリンを用いた以外は実施例1と同様にして2時間反応を行うことにより目的物を得た。(収率8.4%)

酸処理する前のガスクロマトグラフィー分析によると上記生成物以外はほぼ原料のみであった。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 2.15(s, 3H), 2.38(d, 3H), 4.10(b s, 2H), 6.54(s, 1H), 7.11(s, 1H).

【0047】実施例17. 4-ヘプタフルオロイソプロピル-2, 6-ジメチルアニリンの製造。

アニリンの代わりに2, 6-ジメチルアニリンを用いた以外は実施例1と同様にして2時間反応を行うことにより目的物を得た。(収率9.5%)

融点: 63.3-64.9°C

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 2.21(s, 6H), 3.90(bs, 2H), 7.14(s, 2H).

実施例18. 4-ヘプタフルオロイソプロピル-2, 6-ジエチルアニリンの製造。

アニリンの代わりに2, 6-ジエチルアニリンを用いた以外は実施例1と同様にして2時間反応を行うことにより目的物を得た。(収率96%)

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 1.28 (t, 6H), 2.56 (q, 4H), 3.90 (bs, 2H), 7.15 (s, 2H).

【0048】実施例19. 4-ヘプタフルオロイソプロピル-2, 6-ジイソプロピルアニリンの製造。

アニリンの代わりに2, 6-ジイソプロピルアニリンを用いた以外は実施例1と同様にして2時間反応を行うことにより目的物を得た。(収率86%)

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 1.28 (d, 12H), 2.86-2.99 (m, 2H), 4.00 (bs, 2H), 7.21 (s, 2H).

実施例20. 5-フルオロ-4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-メチルアニリンの製造。

アニリンの代わりに5-フルオロ-2-メチルアニリンを用いた以外は実施例1と同様にして8時間反応を行うことにより目的物を得た。(収率50%) 酸処理する前のガスクロマトグラフィー分析によると上記生成物以外はほぼ原料のみであった。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 2.15 (s, 3H), 3.80 (bs, 2H), 6.43 (d, 1H), 7.18 (d, 1H).

【0049】実施例21. 5-クロロ-4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-メチルアニリンの製造。

アニリンの代わりに5-クロロ-2-メチルアニリンを用いた以外は実施例1と同様にして12時間反応を行うことにより目的物を得た。(収率7%)

酸処理する前のガスクロマトグラフィー分析によると上記生成物以外はほぼ原料のみであった。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 2.15 (s, 3H), 4.00 (bs, 2H), 6.75 (s, 1H), 7.19 (s, 1H).

実施例22. 4-ヘプタフルオロイソプロピル-N, 2-ジメチルアニリンの製造。

アニリンの代わりにN, 2-ジメチルアニリンを用いた以外は実施例1と同様にして2時間反応を行うことにより目的物を得た。(収率88%) 酸処理する前のガスクロマトグラフィー分析によると上記生成物以外はほぼ原料のみであった。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 2.16 (s, 3H), 2.92 (s, 3H), 6.63 (d, 1H), 7.23 (s, 1H), 7.35 (d, 1H).

【0050】実施例23. 2-アミノ-5-ヘプタフルオロイソプロピルピフェニルの製造。

アニリンの代わりに2-アミノピフェニルを用いた以外は実施例1と同様にして9時間反応を行うことにより目的物を得た。(収率85%)

酸処理する前のガスクロマトグラフィー分析によると上記生成物以外はほぼ原料のみであった。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 3.80 (bs, 2H), 6.83 (d, 1H), 7.33 (s, 1H), 7.36-7.52 (m, 6H).

実施例24. 4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-フェノキシアニリンの製造。

アニリンの代わりに2-フェノキシアニリンを用いた以外は実施例1と同様にして6時間反応を行うことにより目的物を得た。(収率74%)

酸処理する前のガスクロマトグラフィー分析によると上記生成物以外はほぼ原料のみであった。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 3.90 (bs, 2H), 6.88 (d, 1H), 6.97 (d, 2H), 7.09 (s, 1H), 7.11 (t, 1H), 7.19 (d, 1H), 7.34 (d, 2H).

【0051】実施例25. 4-ヘプタフルオロイソプロピル-5-フェニル-2-アニシジンの製造。

アニリンの代わりに5-フェニル-2-アニシジンを用いた以外は実施例1と同様にして11時間反応を行うことにより目的物を得た。(収率52%)

酸処理する前のガスクロマトグラフィー分析によると上記生成物以外はほぼ原料のみであった。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 3.89 (s, 3H), 4.10 (bs, 2H), 6.51 (s, 1H), 6.89 (s, 1H), 7.18 (dd, 2H), 7.28-7.32 (m, 3H)

【0052】実施例26. 2-メチル-4-ヘプタフルオロイソプロピルアニリンの製造。

光反応用フラスコに2-トリルイジン1.07g (10ミリモル)、ヨウ化ヘプタフルオロイソプロピル3.54g (12ミリモル)、5%亜硫酸水素ナトリウム水溶液30ml、炭酸水素ナトリウム1.01g (12ミリモル)、硫酸水素テトラブチルアンモニウム0.34g (1ミリモル) 及びt-ブチルメチルエーテル20mlを入れ、高圧水銀ランプ照射下室温で2時間攪拌した。反応液を酢酸エチルで抽出し、有機層を希塩酸及び水で順次洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した後、濾過、有機溶媒を減圧留去することにより目的物を得た。(収率80%)

酸処理する前の有機層をガスクロマトグラフィーで分析すると、原料はほぼ消失し、面積百分率で2-メチル-4-ヘプタフルオロイソプロピルアニリンが95%、2-メチル-6-ヘプタフルオロイソプロピルアニリンが1.6%であり、その比率は59:1であった。

【0053】比較例2. (文献B-bに記載の反応条件で実施)

光反応用フラスコに2-トリルイジン3.54g (33ミリモル)、ヨウ化ヘプタフルオロイソプロピル1g (3.4ミリモル) 及び5%亜硫酸水素ナトリウム水溶液30mlを入れ、高圧水銀ランプ照射下室温で2時間攪拌した。反応液を酢酸エチルで抽出し、有機層を希塩酸及び水で順次洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した後、濾過、有機溶媒を減圧留去することにより褐色油状物0.37gを得た。その内、ガスクロマトグラフィー分析の面積百分率で2-メチル-4-ヘプタフルオロイソプロピルアニリンとしては収率15%であった。面積百分率で2-メチル-4-ヘプタフルオロイソ

プロピルアニリンと2-メチル-6-ヘプタフルオロイソプロピルアニリンとの比率は13:1であり、他に不明物が49%あった。

【0054】実施例27. 2-メチル-4-ヘプタフルオロイソプロピルアニリンの製造。

2-トリイジン1.07g(10ミリモル)、ヨウ化ヘプタフルオロイソプロピル3.54g(12ミリモル)、炭酸水素ナトリウム3.03g(12ミリモル)、硫酸水素テトラノルマルブチルアンモニウム0.34g(1ミリモル)、亜鉛末0.65g(10ミリモル)及びt-ブチルメチルエーテル20mlを入れ、攪拌しながら5%亜硫酸水20mlを加え室温で2時間攪拌した。反応液を酢酸エチルで抽出し、有機層を希塩酸及び水で順次洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した後、濾過、有機溶媒を減圧留去することにより目的物を得た。(収率81%)

酸処理する前の有機層をガスクロマトグラフィーで分析すると、原料は4%残存、面積百分率で2-メチル-4-ヘプタフルオロイソプロピルアニリンが95%、2-メチル-6-ヘプタフルオロイソプロピルアニリンが1.6%であり、その比率は59:1であった。

【0055】実施例28. 2-メチル-4-(2-ノナフルオロブチル)アニリンの製造。

2-トリイジン0.8g(7.2ミリモル)、2-ヨードノナフルオロブタン2.0g(5.8ミリモル)亜ジチオン酸ナトリウム1.0g(6ミリモル)、炭酸水素ナトリウム0.63g(7.2ミリモル)及び硫酸水素テトラノルマルブチルアンモニウム(0.7ミリモル)を水15ml及びt-ブチルメチルエーテル15mlの混合液に順次加え、室温にて5時間反応した有機層を分離後、水層を酢酸エチル20mlで抽出し、有機層を合わせ2N塩酸水、5%炭酸ナトリウム水溶液、及び飽和食塩水で順次洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した後、濾過、有機溶媒を減圧留去することにより目的物を得た。(収率61%)

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 2.20(s, 3H), 3.80(bs, 2H), 6.72(d, 1H), 7.23(s, 1H).

【0056】製造例29. 4-t-ブチル-2-ヘプタフルオロイソプロピルアニリンの製造。

t-ブチルアニリン3.0g、ヨウ化ヘプタフルオロイソプロピル7.1g、亜ジチオン酸ナトリウム4.2g、炭酸水素ナトリウム2.0g及び硫酸水素テトラブチルアンモニウム0.8gを水50ml及び酢酸エチル50mlの混合液に順次加え、室温にて15時間攪拌した。有機層を分離後、水層を酢酸エチル50mlで抽出し、有機層を合わせ2N塩酸水、5%炭酸ナトリウム水溶液、及び飽和食塩水で順次洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した後、濾過、有機溶媒を減圧留去しシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより目的物を得た。(収率77%)

酸処理する前のガスクロマトグラフィー分析によると、上記生成物は以外はほぼ原料のみであった。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 1.26(s, 9H), 4.50(bs, 2H), 6.71(d, 1H), 7.28(s, 1H), 7.29(d, 1H).

【0057】実施例30. 2-ヘプタフルオロイソプロピル-4-メチルアニリンの製造。

p-トリイジン3.3g、ヨウ化ヘプタフルオロイソプロピル10.7g、亜ジチオン酸ナトリウム6.3g、炭酸水素ナトリウム3.0g及び硫酸水素テトラブチルアンモニウム1.2gを水50ml及び酢酸エチル50mlの混合液に順次加え、室温にて15時間攪拌した。有機層を分離後、水層を酢酸エチル50mlで抽出し、有機層を合わせ2N塩酸水、5%炭酸ナトリウム水溶液及び飽和食塩水で順次洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した後、濾過、有機溶媒を減圧留去しシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより目的物を得た。(収率49%)

酸処理する前のガスクロマトグラフィー分析によると、上記生成物は以外はほぼ原料のみであった。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 2.25(s, 3H), 4.20(bs, 2H), 6.67(d, 1H), 7.06(s, 1H), 7.07(d, 1H).

【0058】実施例31. N, N-ジエチル-4-ヘプタフルオロイソプロピルアニリンの製造。

アニリンの代わりにN, N-ジエチルアニリンを用いた他は製造例1と同様にして目的物を得た。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 1.19(t, 6H), 3.38(dd, 4H), 6.69(d, 2H), 7.38(d, 2H).

実施例32. 製造例1と同様にして以下のアニリンを得た。

2-ヘプタフルオロイソプロピル-5-メトキシアニリン。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 3.78(s, 3H), 4.28(bs, 2H), 6.20(d, 1H), 6.35(m, 1H), 7.18(d, 1H).

3, 5-ジメトキシー-2-ヘプタフルオロイソプロピルアニリン。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 3.73(s, 3H), 3.76(s, 3H), 3.93(b s, 2H), 5.88(s, 1H), 5.93(s, 1H).

3-フルオロ-4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-メチルアニリン。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 2.08(d, 3H), 4.00(bs, 2H), 6.52(d, 1H), 7.20(t, 1H).

【0059】2, 6-ジクロロ-4-ヘプタフルオロイソプロピルアニリン。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 4.77(bs, 2H), 7.41(s, 2H).

2, 6-ジブロモ-4-ヘプタフルオロイソプロピルアニリン。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 4.88(bs, 2H), 7.51(s, 2H).

4-ヘプタフルオロイソプロピル-3-メチルチオアニリン。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 2.41(s, 3H), 3.87(bs, 2H), 6.44

(d, 1H), 6.53(s, 1H), 7.22(d, 1H).

2-ヘプタフルオロ-5-メチルチオアニリン。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 2.44(s, 3H), 3.60(bs, 2H), 6.52(m, 1H), 6.61(m, 1H).

2-ヘプタフルオロイソプロピル-4-イソプロピルアニリン。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 1.19(d, 6H), 2.74-2.87(m, 1H), 4.10(bs, 2H), 6.67(d, 1H), 7.10(s, 1H), 7.13(d, 1H).

【0060】2, 5-ジメトキシ-4-ヘプタフルオロイソプロピルアニリン。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 3.74(s, 3H), 3.82(s, 3H), 4.11(b s, 2H), 6.35(s, 1H), 6.91(s, 1H).

2-ヘプタフルオロイソプロピル-5-メトキシアニリン。

屈折率: n_D 1.4488 (25.8°C)

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 3.78(s, 3H), 4.28(bs, 2H), 6.20(d, 1H), 6.35(m, 1H), 7.18(d, 1H).

2, 6-ジメチル-4-パーフルオロ-n-オクチルアニリン。

融点: 100.2-102.2°C.

2-ヘプタフルオロイソプロピル-5-(1-ヒドロキシエチル)アニリン。

屈折率: n_D 1.4320 (27.2°C).

2-(N-ベンジル-N-メチルアミノ)-4-ヘプタフルオロイソプロピルアニリン。

屈折率: n_D 1.4940 (27.4°C).

【0061】4-ヘプタフルオロイソプロピル-3-ヒドロキシメチルアニリン。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 3.96(bs, 2H), 4.815(t, 2H), 6.61(d, 1H), 7.05(s, 1H), 7.28(d, 1H).

4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-(1-ヒドロキシエチル)アニリン。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 1.594(d, 3H), 4.61(bs, 2H), 4.94(dd, 1H), 6.70(d, 1H), 7.26(s, 1H), 7.27(d, 1H).

4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-(4-メチルペンタン-2-イル)アニリン。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 0.884(d, 6H), 1.21(d, 3H), 1.35-1.47(m, 1H), 1.50-1.62(m, 2H), 1.72-1.84(m, 1H), 3.87(bs, 2H), 6.71(d, 1H), 7.20(d, 1H), 7.26(s, 1H).

【0062】3, 5-ジメチル-2-ヘプタフルオロイソプロピルアニリン。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 2.34(s, 3H), 2.44(d, 3H), 3.72(b s, 2H), 6.41(bs, 2H).

4-ヘプタフルオロイソプロピル-N, N-ジ(2-ヒドロキシエチル)アニリン。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 3.62(t, 4H), 3.86(t, 4H), 6.72(d, 2H), 7.40(d, 2H).

N-エチル-4-ヘプタフルオロイソプロピル-N-2-ヒドロキシエチルアニリン。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 1.19(t, 3H), 1.89(bs, 1H), 3.46

(dd, 2H), 3.51(t, 2H), 3.82(t, 2H), 6.78(d, 2H), 7.39(d, 2H).

5-ヘプタフルオロイソプロピルインドリン。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 3.08(t, 2H), 3.64(t, 2H), 4.10(b s, 2H), 6.65(d, 1H), 7.23(d, 1H), 7.28(s, 1H).

N-アセチル-4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-メチルアニリン。

融点: 132.7-136.2°C.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 2.22(s, 3H), 2.33(s, 3H), 7.02(b s, 1H), 7.41(s, 1H), 7.45(s, 1H), 7.61(d, 1H), 8.19(d, 1H).

【0063】4-ヘプタフルオロイソプロピル-N-メトキシカルボニル-2-メチルアニリン。

融点: 93.1-95.0°C.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 2.30(s, 3H), 3.81(s, 3H), 6.52(b s, 1H), 7.38(s, 1H), 7.45(d, 1H), 8.07(d, 1H).

N-tert-ブトキシカルボニル-2-フルオロメチル-4-ヘプタフルオロイソプロピルアニリン。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 1.54(s, 9H), 5.47(d, 2H), 7.05(b d, 1H), 7.45(s, 1H), 7.61(d, 1H), 8.19(d, 1H).

N-tert-ブトキシカルボニル-2-ジメチルアミノメチル-4-ヘプタフルオロイソプロピルアニリン。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 1.53(s, 9H), 2.23(s, 6H), 3.50(s, 2H), 7.26(s, 1H), 7.47(d, 1H), 8.17(d, 1H), 9.90(s, 1H).

N-tert-ブトキシカルボニル-4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-ヒドロキシメチルアニリン。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 1.53(s, 9H), 4.76(s, 2H), 7.36(s, 2H), 7.52(d, 1H), 7.97(s, 1H), 8.18(d, 1H).

【0064】N-tert-ブトキシカルボニル-2-クロロメチル-4-ヘプタフルオロイソプロピルアニリン。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 1.55(s, 9H), 4.64(s, 2H), 6.96(s, 1H), 7.49(s, 1H), 7.58(d, 1H), 8.14(d, 1H).

4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-メチルチオメチルアニリン。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 1.96(s, 3H), 3.69(s, 2H), 4.20(b s, 2H), 6.76(d, 1H), 7.20(s, 1H), 7.31(d, 1H).

2-ジメチルアミノメチル-4-ヘプタフルオロイソプロピル-N-メトキシカルボニルアニリン。

融点: 58.0-65.4°C

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 2.25(s, 6H), 3.52(s, 2H), 3.78(s, 3H), 7.26(s, 1H), 7.50(d, 1H), 8.20(d, 1H).

2-ヒドロキシメチル-4-ヘプタフルオロイソプロピル-N-メトキシカルボニルアニリン。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 2.38(bs, 1H), 3.79(s, 3H), 4.77(s, 2H), 7.36(d, 1H), 7.55(d, 1H), 8.18(d, 1H), 8.26(s, 1H).

【0065】4-ヘプタフルオロイソプロピル-N-ヒドロキシカルボニルメチルアニリン。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 4.02(s, 2H), 6.66(d, 1H), 7.41

(d, 1H).

4-ヘプタフルオロイソプロピル-N-メトキシカルボニルメチルアニリン。

融点: 91.3-95.0°C

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 3.81 (s, 3H), 3.94 (d, 2H), 4.59 (b s, 1H), 6.65 (d, 2H), 7.40 (d, 2H).

N-シクロプロピルカルボニル-2-ヘプタフルオロイソプロピル-4-メトキシアニリン。

融点: 116-118°C

N-アセチル-4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-メチルチオアニリン。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 2.26 (s, 3H), 2.30 (s, 3H), 7.50 (d, 1H), 7.70 (s, 1H), 8.34 (s, 1H), 8.49 (d, 1H)

2-ヘプタフルオロイソプロピル-4-メトキシアニリン。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 3.72 (s, 2H), 6.70 (d, 1H), 6.81 (s, 1H), 6.87 (dd, 1H).

4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-ヒドロキシ-5-メチルアニリン。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 2.34 (d, 3H), 3.87 (bs, 2H), 6.57 (s, 1H), 7.814 (s, 1H).

4-ヘプタフルオロイソプロピル-5-ヒドロキシメチル-2-メチルアニリン

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 1.74 (brs, 1H), 2.17 (s, 3H), 3.88 (brs, 2H), 4.78 (d, 2H), 7.00 (s, 1H), 7.14 (s, 1H).

4-アセチル-ヘプタフルオロイソプロピルアニリン。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 2.50 (s, 3H), 4.81 (brs, 2H), 6.71 (m, 1H), 7.85 (d, 1H), 7.98 (s, 1H).

2-エチル-4-ヘプタフルオロイソプロピル-6-メチルアニリン。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 1.27 (t, 3H), 2.215 (s, 3H), 2.55 (dd, 2H), 3.85 (brs, 2H), 7.15 (brs, 2H).

【0066】実施例33. 2-メチル-4-ペンタフルオロエチルアニリンの製造。

2-トリイジン1.07g (10ミリモル)、ヨウ化パーフルオロエチル2.46g (10ミリモル)、亜ジチオン酸ナトリウム1.74g (10ミリモル)、炭酸水素ナトリウム0.84g (10ミリモル)及び硫酸水素テトラブチルアンモニウム0.34g (1ミリモル)を水10ml及びテトラヒドロフラン10mlの2層系混合液に順次加え、室温にて2.5時間攪拌した。有機層を分離後、水層を酢酸エチル20mlで抽出し、有機層を合わせ2N塩酸水、5%炭酸ナトリウム水溶液、及び飽和食塩水で順次洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した後、濾過、有機溶媒を減圧留去し、残渣をカラムクロマトグラフィーで精製することにより目的物を得た。(収率40%)

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 2.20 (s, 3H), 3.85 (brs, 2H), 6.69 (s, 1H), 7.24 (d, 1H), 7.25 (s, 1H).

酸処理する前の有機層をガスクロマトグラフィーで分析

すると、面積百分率で原料が40%残存していた。生成物としては、2-メチル-4-ペンタフルオロエチルアニリンが47%、2-メチル-6-ペンタフルオロエチルアニリンが11%で、その比率は約4.3:1であり、高い選択性を有していた。

【0067】実施例34. 2-メチル-4-ノナフルオロブチルアニリンの製造。

実施例33のヨウ化パーフルオロエチルの代わりにヨウ化パーフルオロブチルを、テトラヒドロフランの代わりにt-ブチルメチルエーテルを用いた以外は実施例33と同様にして22時間反応を行った。酸処理する前の有機層をガスクロマトグラフィーで分析すると、面積百分率で原料が20%残存していた。生成物としては2-メチル-4-ノナフルオロブチルアニリンが60%、2-メチル-6-ノナフルオロブチルアニリンが12%であり、その比率は約5:1であった。

【0068】製造例35. 2-メチル-4-パーフルオロオクチルアニリンの製造。

ヨウ化パーフルオロブチルの代わりにヨウ化パーフルオロオクチルを用いた以外は実施例33と同様にして96時間反応を行った。酸処理する前の有機層をガスクロマトグラフィーで分析すると、面積百分率で原料が7%残存していた。生成物としては2-メチル-4-パーフルオロオクチルアニリンが66%、2-メチル-6-パーフルオロオクチルアニリンが16%であり、その比率は約4:1であった。

製造例36. 2,6-ジメチル-4-ペンタフルオロエチルアニリンの製造。

実施例33の2-トリイジンの代わりに2,6-ジメチルアニリンを、テトラヒドロフランの代わりにt-ブチルメチルエーテルを用いた以外は実施例33と同様に8時間反応を行うことにより目的物を得た。(収率87%)
 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 2.21 (s, 6H), 3.80 (bs, 2H), 7.15 (s, 2H).

【0069】製造例37. 2,6-ジエチル-4-ペンタフルオロエチルアニリンの製造。

実施例36の2,6-ジメチルアニリンの代わりに2,6-ジエチルアニリンを用いた以外は実施例35と同様に8時間反応を行うことにより目的物を得た。(収率94%)

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 1.28 (t, 6H), 2.55 (q, 4H), 3.90 (bs, 2H), 7.16 (s, 2H).

製造例38. 2-メチル-6-ペンタフルオロエチルアニリンの製造。

2-トリイジン1.07g (10ミリモル)、ヨウ化パーフルオロエチル2.46g (10ミリモル)、亜硫酸水素ナトリウム1.04g (10ミリモル)、亜鉛0.65g (10ミリモル)及び炭酸水素ナトリウム0.84g (10ミリモル)を水10ml及びテトラヒドロフラン10mlの2層系混合液に加え、室温にて3時間攪

拌した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。ガスクロマトグラフィーで分析すると、面積百分率で原料が46%残存していた。生成物としては、2-メチル-4-ペンタフルオロエチルアニリンが41%、2-メチル-6-ペンタフルオロエチルアニリンが8%で、その比率は約5:1であった。

【0070】実施例39. 4-*t*-ブチル-2-ペンタフルオロエチルアニリンの製造。

4-ターシャリーブチルアニリン2.2g、ヨウ化パーフルオロエチル5.0g、亜ジチオン酸ナトリウム3.1g、炭酸水素ナトリウム1.5g及び硫酸テトラブチルアンモニウム0.6gを水40ml及び酢酸エチル40mlの混合液に順次加え、室温にて15時間撹拌した。有機層を分離後、水層を酢酸エチル20mlで抽出し、有機層を合わせ2N塩酸水、5%炭酸ナトリウム水溶液、及び飽和食塩水で順次洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した後、濾過、有機溶媒を減圧留去し、残渣をカラムクロマトグラフィーで精製することにより目的物0.7gを得た。(収率18%)

酸処理する前のガスクロマトグラフィー分析によると上記生成物以外は原料がほとんどであった。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 1.28(s, 9H), 4.20(bs, 2H), 6.72(dd, 1H), 7.34(d, 1H).

【0071】製造例40. 2, 6-ジメチル-4-ヘプタフルオロ-*n*-プロピルアニリンの製造。

上記製造例33と同様にして2, 6-ジメチル-4-ヘプタフルオロ-*n*-プロピルアニリンを得た。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 2.21(s, 6H), 3.87(bs, 2H), 7.13(s, 2H).

$^{19}\text{F NMR}$ (CDCl_3) δ : -126.9(2F), -110.6(2F), -80.54(3F).

同様にして以下の化合物を得た。

2, 6-ジメチル-4-ノナフルオロ-*n*-ブチルアニリン。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 2.21(s, 6H), 3.88(bs, 2H), 7.14(s, 2H).

$^{19}\text{F NMR}$ (CDCl_3) δ : -126.15(2F), -123.2(2F), -109.9(2F), -81.5(3F).

2, 6-ジメチル-4-パーフルオロ-*n*-ヘキシルアニリン。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 2.21(s, 6H), 3.88(bs, 2H), 7.14(s, 2H).

$^{19}\text{F NMR}$ (CDCl_3) δ : -126.7(2F), -123.3(2F), -122.2(2F), -122.1(2F), -109.7(2F), -81.3(3F).

2, 6-ジエチル-4-ヘプタフルオロ-*n*-プロピルアニリン。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 1.29(t, 3H), 2.56(dd, 2H), 3.955(bs, 2H), 7.16(s, 2H). $^{19}\text{F NMR}$ (CDCl_3) δ : -126.9(2F), -110.6(2F), -80.54(3F).

【0072】2, 6-ジエチル-4-ノナフルオロ-*n*-

ブチルアニリン。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 1.285(t, 3H), 2.554(dd, 2H), 3.95(bs, 2H), 7.16(s, 2H).

$^{19}\text{F NMR}$ (CDCl_3) δ : -126.15(2F), -123.2(2F), -109.9(2F), -81.6(3F).

2, 6-ジエチル-4-パーフルオロ-*n*-ヘキシルアニリン。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 1.284(t, 3H), 2.554(dd, 2H), 7.155(s, 2H).

$^{19}\text{F NMR}$ (CDCl_3) δ : -126.7(2F), -123.4(2F), -122.3(2F), -122.1(2F), -109.7(2F), -81.3(3F).

2-ヒドロキシメチル-4-パーフルオロ-*n*-ヘキシルアニリン。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 4.71(s, 2H), 6.735(d, 2H), 7.26(s, 1H), 7.32(d, 1H).

$^{19}\text{F NMR}$ (CDCl_3) δ : -126.65(2F), -123.3(2F), -122.4(2F), -122.0(2F), -109.8(2F), -81.3(3F).

4-ヘプタフルオロイソプロピル-3-メトキシアニリン。

屈折率: n_D 1.4488 (25.8°C)

【0073】製造例41. 4-ヘプタフルオロ-*N*-(2-ヒドロキシエチル)アニリンの製造。2-アニリノエタノールを原料として、製造例1と同様にして目的物を得た。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 3.32(t, 2H), 3.85(t, 2H), 6.68(d, 2H), 6.37(d, 2H).

製造例42. 4-ヘプタフルオロイソプロピル-2-ヒドロキシ-5-メチルアニリン。

2-ヒドロキシ-5-メチルアニリンを原料として、製造例1と同様にして目的物を得た。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ : 2.34(d, 3H), 3.88(bs, 3H), 6.57(s, 1H), 6.814(s, 1H).

【0074】参考例1. 3-クロロ-*N*¹-(2-クロロ-4-ヘプタフルオロイソプロピル)フェニル-*N*²-イソプロピル-フタル酸ジアミドの製造 (以下参考化合物1という)。

6-クロロ-*N*-イソプロピル-フタル酸イソイミド0.45gをテトラヒドフラン10mlに溶解し、該溶液に2-クロロ-4-ヘプタフルオロイソプロピルアニリン0.59gを加えて1時間撹拌した。反応終了後、反応液の溶媒を減圧下に留去し、得られた残渣をエーテル:*n*-ヘキサンで洗浄することにより、目的物1.0gを得た。

物性: mp 204-206°C 収率90%。

参考例2. *N*¹-(2, 6-ジメチル-4-ペンタフルオロエチル)フェニル-3-ヨード-*N*²-イソプロピル-フタル酸ジアミドの製造 (以下参考化合物2という)。

6-ヨード-*N*-イソプロピル-フタル酸イソイミド0.46gをテトラヒドフラン10mlに溶解し、該溶液に2, 6-ジメチル-4-ペンタフルオロエチルアニ

リン 0.29 g を加えて 1 時間攪拌した。反応終了後、反応液の溶媒を減圧下に留去し、得られた残渣をエーテル：n-ヘキサンで洗浄することにより、目的物 0.64 g を得た。

融点 246-250°C 収率 95%。

【0075】参考例 3. コナガ (*Plutella xylostella*) に対する殺虫試験

ハクサイの実生にコナガの成虫を放飼して産卵させ、放

飼 2 日後に産下卵の付いたハクサイの実生を参考化合物を有効成分とする薬剤 500 ppm に希釈した薬液に 30 秒間浸漬し、風乾後に 25°C の恒温室に静置した。薬液浸漬 6 日後に孵化幼虫数を調査し、下記の式により死虫率を算出し、下記に基準に従って判定を行った。1 区 3 連制。

[数 1]

$$\text{補正死虫率 (\%)} = \frac{\text{無処理区孵化幼虫数} - \text{処理区孵化幼虫数}}{\text{無処理区孵化幼虫数}} \times 100$$

結果、参考化合物 1 及び 2 は 100% の死虫率を示した。

【0076】参考例 3. ハスモンヨトウ (*Spodoptera litura*) に対する殺虫試験

参考化合物を有効成分とする薬剤を 500 ppm に希釈した薬液にキャベツ葉片 (品種：四季穫) を約 30 秒間浸漬し、風乾後に湿潤濾紙を敷いた直径 9 cm のプラスチックシャーレに入れ、ハスモンヨトウ 3 令幼虫を接種した後、25°C、湿度 70% の恒温室に静置した。1 区 10 頭 3 連制。結果、参考化合物 1 及び 2 は 100% の死虫率を示した。

【0077】

【発明の効果】本発明の製造方法を用いることにより、種々のアニリン類を基質として、高い位置選択性と収率でパーフルオロアルキルアニリン誘導体を得ることができる。本製造方法は、触媒量の安価な反応開始剤と、抽出溶媒も兼ねることのできる回収容易な反応溶媒を用いることができ、廃棄物が少なく環境的にも又経済的にも有利である。従って、本発明は産業上多様で有用な用途を有する新規なパーフルオロアルキルアニリン誘導体並びに工業的に価値の高いパーフルオロアルキルアニリン誘導体、特に 2 級-パーフルオロアルキルアニリン誘導体の製造方法を提供するものである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 07 C 217/84		C 07 C 217/84	
323/36		323/36	
C 07 D 209/08		C 07 D 209/08	
// C 07 B 61/00	300	C 07 B 61/00	300

F ターム (参考) 4C204 AB01 BB04 CB03 DB11 EB02
FB01 GB01
4H006 AA01 AA02 AC52 BA02 BA16
BA32 BA51 BA52 BA65 BA93
BB11 BB12 BB16 BB20 BB21
BB25 BB31 BB43 BC10 BC19
BM20 BM71 BU46
4H039 CA19 CA70 CD20 CG20